


PRODUCTION OF AQUEOUS HIGH-PURITY HYDROGEN PEROXIDE SOLUTION

Patent number: JP11180704
Publication date: 1999-07-06
Inventor: INABA YUKIO; UENO YOSUKE; WATABE MASAHIKO;
NISHIDA YUKIHIRO
Applicant: UBE IND LTD
Classification:
- international: C01B15/013; B01J41/04
- european:
Application number: JP19970350712 19971219
Priority number(s):

Also published as:

 FR2772740 (A)**Abstract of JP11180704**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for industrially stably producing an aq. high- purity hydrogen peroxide soln. which is usable in a precision electronic industry field (more particularly production of semiconductor substrates of a high integration scale, etc.), has the extremely low content of org. carbon impurities and inorg. impurities (ionic impurities, such as cationic impurities and anionic impurities) and is substantially free from a stabilizer by eliminating the various problems accompanying the properties of ion exchange resins.

SOLUTION: The aq. hydrogen peroxide soln. subjected to distillation refining is brought into contact with the strongly acidic cation exchange resins of $\geq 10\%$ in a crosslinking degree and the strongly basic anion exchange resins of a bicarbonate type or carbonate type which are packed into an ion exchange column having inside walls and members made of a fluororesin under the conditions of a liquid hourly space velocity of 15 to 60 hr⁻¹ and -5 to 15 deg.C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

SF-915² OAnel

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-180704

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

FI

C 0 1 B 15/013

C 0 1 B 15/013

B 0 1 J 41/04

B 0 1 J 41/04

H

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平9-350712

(22) 出願日

平成9年(1997)12月19日

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 稲葉 悠紀夫

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部

興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72) 発明者 上野 洋介

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部

興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72) 発明者 渡部 昌彦

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部

興産株式会社宇部ケミカル工場内

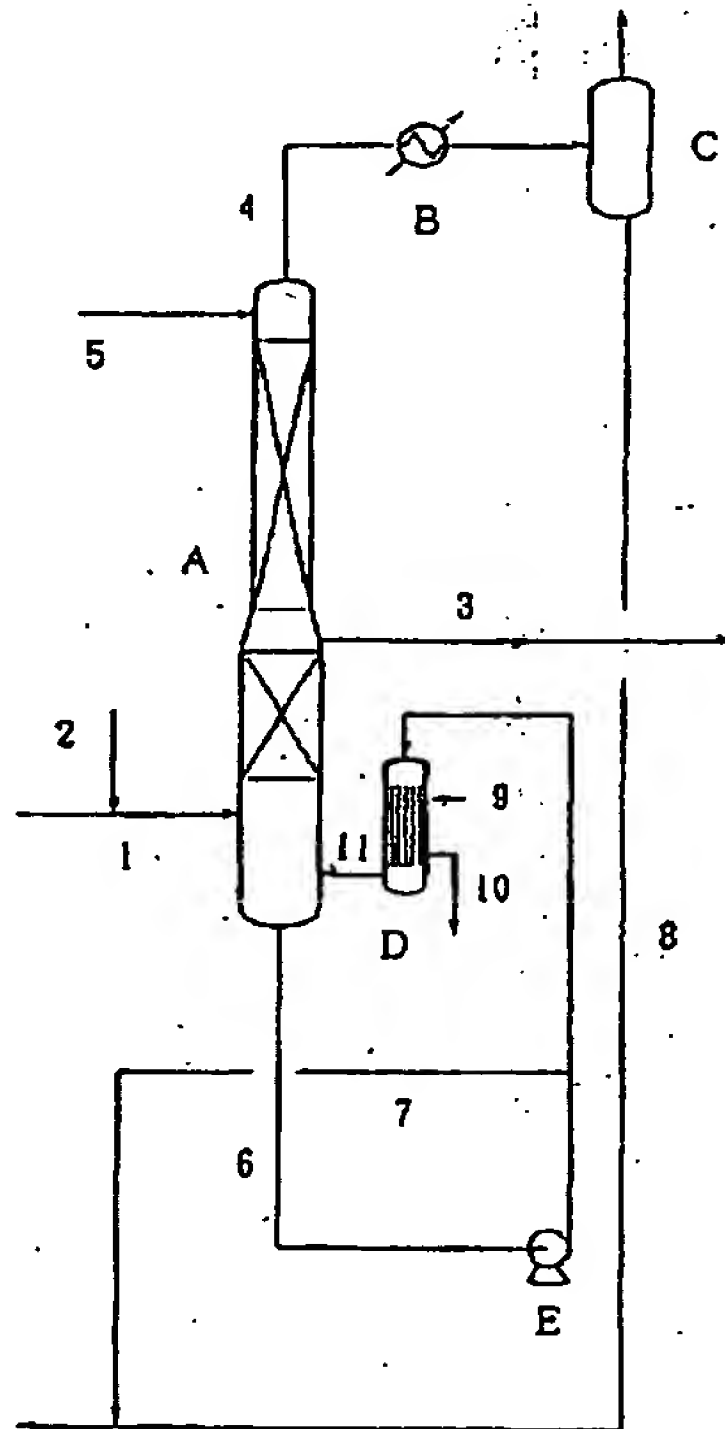
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高純度過酸化水素水溶液の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、精密電子工業分野（特に高集積度の半導体基板の製造など）に使用できる、有機炭素不純物及び無機不純物（カチオン性不純物、アニオン性不純物等のイオン性不純物）の含量が極めて少なく、しかも実質的に安定剤を含有しない高純度の過酸化水素水溶液を、イオン交換樹脂の性質に伴う諸問題を排除して、工業的に安定して製造する方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の課題は、蒸留精製された過酸化水素水溶液を、液空間速度15～60hr⁻¹、温度-5～15℃の条件で、フッ素樹脂性の内壁と部材を有するイオン交換塔に充填された、架橋度10%以上の強酸性カチオン交換樹脂、及び重炭酸塩型又は炭酸塩型の強塩基性アニオン交換樹脂と接触させることを特徴とする高純度過酸化水素水溶液の製造方法によって解決される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 蒸留精製された過酸化水素水溶液を、液空間速度15～60hr⁻¹、温度-5℃～15℃の条件で、フッ素樹脂製の内壁と部材を有するイオン交換塔に充填された、架橋度10%以上の強酸性カチオン交換樹脂、及び重炭酸塩型又は炭酸塩型の強塩基性アニオン交換樹脂と接触させることを特徴とする高純度過酸化水素水溶液の製造方法。

【請求項2】 蒸留精製された過酸化水素水溶液を、最初に前記強酸性カチオン交換樹脂と接触させ、次いで前記強塩基性アニオン交換樹脂と接触させることを特徴とする請求項1記載の高純度過酸化水素水溶液の製造方法。

【請求項3】 蒸留精製された過酸化水素水溶液が、過酸化水素、有機炭素不純物及び無機不純物を含有する粗過酸化水素水溶液を、フッ素樹脂製の内壁を有すると共にフッ素樹脂性の精留部材が内部に設置されている蒸留塔へ塔底部から供給して、塔底部で粗過酸化水素水溶液を加熱して減圧蒸留を行いつつ、塔頂部からの留出液を蒸留操作における還流に用いることなく抜き出すと共に、塔頂部へ次式で表される供給比が0.1～20になるように超純水を供給しながら、該蒸留塔の中段部から抜き出された精製過酸化水素水溶液であることを特徴とする請求項1又は2記載の高純度過酸化水素水溶液の製造方法。

【数1】

$$\text{供給比} = \frac{\text{塔頂供給超純水量}}{\text{塔頂留出液量} - \text{塔頂供給超純水量}}$$

【請求項4】 前記粗過酸化水素水溶液が、過酸化水素を20～60重量%含有すると共に、有機炭素不純物を全有機炭素として10～300ppm、無機不純物を5～500ppm含有する水溶液であることを特徴とする請求項3記載の高純度過酸化水素水溶液の製造方法。

【請求項5】 前記蒸留塔に流下膜式リボイラーが設置されていることを特徴とする請求項3記載の高純度過酸化水素水溶液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高純度過酸化水素水溶液、中でも精密電子工業分野（特に高集積度の半導体基板の製造など）で使用される極めて高純度の過酸化水素水溶液を工業的に製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】過酸化水素水溶液は、プロセスを循環する作動液としてアルキルアントラキノンを使用し、このキノン体を水素添加して得られるハイドロキノンを空気でキノン体に再酸化する際に過酸化水素を発生させる方法によって工業的に製造されている。しかし、これらの方法によって得られる過酸化水素水溶液は粗過酸化水

素水溶液と呼べるもので、有機炭素不純物、無機不純物など多くの不純物を含有している。このため、上記の方法で製造される過酸化水素水溶液（粗過酸化水素水溶液）は蒸留及び／又はイオン交換などによって更に精製されている。

【0003】蒸留による精製方法としては、例えば、過酸化水素水溶液（粗過酸化水素水溶液）を蒸発させて生じる蒸気相を塔の底部中で洗浄する蒸気相洗浄帯域を備えた蒸留塔を使用して不純物を除去する方法（特開平5-2001707号公報）が提案されている。しかし、この方法で得られる過酸化水素水溶液は、300ppmより少ないが50ppmを越える全有機炭素（TOC）で表される有機炭素不純物及び約30～200ppmの無機不純物を含むことから、精密電子工業分野（特に高集積度の半導体基板の製造など）で使用するには不適当である。

【0004】イオン交換による精製方法としては、アニオン交換樹脂を用いる方法として、例えば、pHが1.5～5.0、過酸化水素濃度が10～60重量%で微量のアニオン性不純物を含有する過酸化水素水溶液（粗過酸化水素水溶液）を、水中の酸解離指数pKaが5以下の酸又はその塩の存在下で、重炭酸塩型又は炭酸塩型のアニオン交換樹脂と接触させてアニオン性不純物を除去する方法が提案されている（特開平5-17105号公報）。しかし、この方法では、過酸化水素の分解を抑えるために添加されている前記の酸又はその塩による汚染を防ぐことが困難であり、更にカチオン性不純物は数ppbまで除去されるが、リン酸や硝酸等のアニオン性不純物が数100ppb程度残存しているという問題がある。

【0005】また、カチオン交換樹脂を用いる方法として、例えば、粗過酸化水素水溶液を、重炭酸塩型アニオン交換樹脂と接触させた後、架橋度が5以下の強酸性カチオン交換樹脂と接触させて精製する方法が提案されている（特開平7-187616号公報）。しかしながら、低架橋度の樹脂は、含水度が大きく膨潤するために膨潤容積当たりの交換容量が減少する、また容積変化率が大きいために容積の急激な膨張によって樹脂がブロック化して洗浄やイオン交換が不十分となる、更に強酸性カチオン交換樹脂では酸化による不可逆膨潤（樹脂基体の鎖の切断→架橋度の低下→不可逆膨潤）を受けやすいという問題を有している。特に、過酸化水素水溶液のような本来酸化剤として使用されるものを精製する場合には低架橋度の樹脂は充分満足できるものではない。他方、上記公報によれば、架橋度の高い樹脂では硫酸根の濃度が高くなるという問題も指摘されている。

【0006】なお、過酸化水素自体は本来安定であるが、Fe、Cr、Cu等の重金属のイオンが存在すると分解が促進され、イオン交換の際も発泡や発熱が起こって安全上の問題が生じる。このため、過酸化水素水溶液

には、通常、ピロリン酸ソーダ、リン酸、あるいはエチレンジアミン四酢酸アルカリ金属塩などの安定剤が数10ppmのオーダーで添加されて、重金属イオンがマスクングされている。しかし、精密電子工業分野（特に高集積度の半導体基板の製造など）で使用される極めて高純度の過酸化水素水溶液を製造するには、安定剤自身が不純物になると共に、イオン交換においてはアニオン交換樹脂の負担が大きくなってアニオン性の不純物の除去能力が低下し、更に樹脂の破過時間も短くなるという問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】前記のように、粗過酸化水素水溶液から、精密電子工業分野（特に高集積度の半導体基板の製造など）に使用できる極めて高純度の過酸化水素水溶液を工業的に安定して製造することは容易ではない。本発明は、精密電子工業分野（特に高集積度の半導体基板の製造など）に使用できる、有機炭素不純物及び無機不純物（カチオン性不純物、アニオン性不純物等のイオン性不純物）の含量が極めて少なく、しかも実質的に安定剤を含有しない高純度の過酸化水素水溶液を、イオン交換樹脂の性質に伴う前記のような諸問題を排除して、工業的に安定して製造する方法を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は、蒸留精製された過酸化水素水溶液を、液空間速度15～60hr⁻¹、温度-5℃～15℃の条件で、フッ素樹脂製の内壁と部材を有するイオン交換塔に充填された、架橋度10%以上の強酸性カチオン交換樹脂、及び重炭酸塩型又は炭酸塩型の強塩基性アニオン交換樹脂と接触させることを特徴とする高純度過酸化水素水溶液の製造方法によって解決される。

【0009】

【発明の実施の形態】蒸留精製された過酸化水素水溶液としては、例えば、過酸化水素、有機炭素不純物及び無機不純物を含有する粗過酸化水素水溶液を、フッ素樹脂製の内壁を有すると共にフッ素樹脂性の精留部材が内部に設置されている蒸留塔へ塔底部から供給して、塔底部で前記粗過酸化水素水溶液を加熱して減圧蒸留を行いつつ、塔頂部からの留出液を蒸留操作における還流に用いることなく抜き出すと共に、塔頂部へ次式で表される供給比が0.1～20になるように超純水を供給しながら、該蒸留塔の中段部から抜き出される精製過酸化水素水溶液が好ましい。このような精製過酸化水素水溶液は以下の方法により得ることができる。

【0010】

【数2】

$$\text{供給比} = \frac{\text{塔頂供給超純水量}}{\text{塔頂留出液量} - \text{塔頂供給超純水量}}$$

【0011】前記の過酸化水素、有機炭素不純物及び無機不純物を含有する粗過酸化水素水溶液としては、例えば、プロセスを循環する作動液としてアルキルアントラキノンを使用する方法、過硫酸又はその塩の加水分解を伴う電気分解による方法、水素の酸素酸化による方法などによって製造される過酸化水素水溶液であって過酸化水素濃度が50～70重量%の粗過酸化水素水溶液を使用することができるが、高純度の過酸化水素水溶液を得るためには、過酸化水素濃度が20～60重量%、更に30～50重量%、特には35～45重量%になるように超純水で希釈された粗過酸化水素水溶液を使用することが好ましい。

【0012】希釈された粗過酸化水素水溶液に含有される不純物の濃度は過酸化水素の製造方法や製造装置などにより一定するものではないが、通常、有機不純物が全有機炭素(TOC)として10～300ppm程度、無機不純物が5～500ppm程度含有されている。なお、粗過酸化水素水溶液は前記のような安定剤を必要量含有していても差し支えない。

【0013】超純水としては、逆浸透膜、紫外線殺菌、イオン交換塔及び限外濾過膜などをユニットとして備えた超純水製造装置などによって製造されるものを使用することができ、例えば、比抵抗が18MΩ・cmで、全有機炭素(TOC)が30ppb以下のものが使用される。

【0014】前記の粗過酸化水素水溶液の減圧蒸留を行うに際しては、フッ素樹脂製の内壁を有すると共にフッ素樹脂製の精留部材が内部に設置されている蒸留塔を使用することが好ましい。その蒸留塔は、内壁が全面的にフッ素樹脂でライニング又はコーティングされているものであっても、粗過酸化水素水溶液の供給口より上部の内壁がフッ素樹脂でライニング又はコーティングされているものであってもよい。また、蒸留塔自体がフッ素樹脂製のものであってもよい。蒸留塔の内壁がステンレス製の場合は、鉄、ニッケル、クロム等が溶出し、アルミニウム製の場合はアルミニウムが溶出し、グラスライニングされている場合は、ケイ素、ホウ素、ナトリウム等が溶出して不純物を増加させるためにいずれも好ましくない。

【0015】前記蒸留塔の内部に設置されるフッ素樹脂製の精留部材としては、フッ素樹脂製又はフッ素樹脂でコーティングされている、充填物、多孔板トレイ、バブルトレイ、泡鐘トレイ等が挙げられるが、中でもフッ素樹脂製又はフッ素樹脂でコーティングされている充填物が好適に使用される。充填物の形状については特に制限はなく、例えば、ラシヒリング、インタロックサド

ル、ボールリング、スルザーパック、メラパック、ラボパック、デュアルパッキン等の液ホールドアップの少ないパッキン類を充填物として使用することができる。フッ素樹脂製の精留部材は、蒸留塔の頂部から過酸化水素の濃度が非常に低い留出液を抜き出すために、蒸留塔の中段部に設けられた精製過酸化水素水溶液抜き出し口の上部に2理論段数以上充填され、そして、後述するように、蒸留塔の塔底液からの飛沫同伴による不純物の混入を防止するために、過酸化水素水溶液（精製過酸化水素水溶液）抜き出し口の下部にも該抜き出し口から1理論段数以下で充填されることが好ましい。

【0016】前記のフッ素樹脂としては、オレフィンの水素原子の一つ以上がフッ素原子で置換された化合物（単量体）を重合して得られる樹脂が好適に使用される。この単量体としては、例えば、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、パーフルオロアルキルビニルエーテルなどが挙げられる。そして、フッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（PEP）、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）などが挙げられるが、中でもポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）が好ましい。

【0017】なお、前記蒸留塔としては、フッ素樹脂製の内壁を有する、多段の充填塔形式のものが好ましい。また、蒸留塔の塔径は、蒸留塔の中段部に設けられる精製過酸化水素水溶液抜き出し口より下部は上昇ガス量が多くなり、これより上部は上昇ガス量が少なくなるため、精製過酸化水素水溶液抜き出し口より下部の塔径が上部の塔径より大きいものが好ましい。更に、蒸留塔にはリボイラーが設置されるが、塔底液の飛沫同伴を抑えるため、流下膜式リボイラー、好ましくは気液並流型の流下膜式リボイラーを設置することが好ましい。

【0018】粗過酸化水素水溶液の蒸留（減圧蒸留）を本発明の一実施態様を示すフローシート図面（図1）に従って説明する。フッ素樹脂製の充填物が充填されたフッ素樹脂ライニングの蒸留塔Aの塔底部に、導管2より供給される超純水で前記のように希釈された粗過酸化水素水溶液が導管1を通して供給される。そして、塔底温度が好ましくは50～110℃、更に好ましくは60～70℃、塔頂圧力が好ましくは20～30torr、更に好ましくは40～60torrの条件で、塔頂部から、導管4を通して、過酸化水素の濃度が非常に低い（例えば、過酸化水素濃度が0.001～2重量%、更

に好ましくは0.01～1重量%である）留出液（塔頂留出液）を蒸留操作における還流に用いることなく抜き出すと共に、次式で表される供給比が好ましくは0.1～20、更に好ましくは0.5～3になるように導管5を通して超純水（塔頂供給超純水）を塔頂部へ供給しながら、粗過酸化水素水溶液の蒸留が行われる。なお、導管2、4、5は蒸留塔と同様にフッ素樹脂製の内壁を有することが好ましい。

【0019】

【数3】

$$\text{供給比} = \frac{\text{塔頂供給超純水量}}{\text{塔頂留出液量} - \text{塔頂供給超純水量}}$$

【0020】そして、不純物の濃度が非常に低くなった過酸化水素水溶液（精製過酸化水素水溶液）が蒸留塔の中段部から精製過酸化水素水溶液抜き出し口及び導管3を通して抜き出される。このようにして、例えば、過酸化水素濃度が25～50重量%、好ましくは30～40重量%程度であって、TOCが10ppm以下、好ましくは5ppm以下、無機不純物合計量が200ppb以下、好ましくは100ppb以下で、金属イオン（Al、B、Ca、Fe、Mg、Na、Si、Zn等の金属のイオン）がそれぞれ1ppb以下、好ましくは0.5ppb以下で、実質的に安定剤を含有しない精製過酸化水素水溶液を得ることができる。なお、導管3は蒸留塔と同様にフッ素樹脂製の内壁を有することが好ましい。精製過酸化水素水溶液は蒸留塔の中段部から抜き出されることが好ましいが、この抜き出し口は蒸留塔の塔底との間に1理論段数以下の前記充填物が充填できるように設置されていることが好ましい。

【0021】不純物が濃縮された蒸留塔の塔底液は導管6を通して抜き出される。抜き出された塔底液の一部は導管6に設置されたポンプEにより流下膜式リボイラーD、導管11を経て、蒸留塔の塔底部へ循環供給される。更に、その一部は、導管7を通して抜き出された後、導管4、コンデンサーB、リフラックスドラムCを経て導管8から供給される前記塔頂留出液と混合・希釈されて、過酸化水素の濃度が約60重量%の粗過酸化水素水溶液として利用することができる。なお、前記塔底液の過酸化水素濃度は安全面より74～80重量%に維持されることが好ましい。

【0022】粗過酸化水素水溶液の蒸留は連続式又はバッチ式いずれの方式でも行うことができるが、工業的には連続式が好ましい。連続式で蒸留する場合は、蒸留塔へ供給される液（塔底部へ供給される粗過酸化水素水溶液及び塔頂部へ供給される超純水）の量と蒸留塔から抜き出される液（塔頂部から抜き出される塔頂留出液、中段部から抜き出される精製過酸化水素水溶液及び塔底部から抜き出される塔底液）の量はバランスしており、塔内の液の量は実質的に変化しない。

【0023】蒸留精製された過酸化水素水溶液は、次にイオン交換に供される。イオン交換は、蒸留精製された過酸化水素水溶液を、液空間速度 $15 \sim 60 \text{ hr}^{-1}$ 、温度 $-5^\circ\text{C} \sim 15^\circ\text{C}$ の条件で、フッ素樹脂製の内壁と部材を有するイオン交換塔に充填されたイオン交換樹脂（架橋度10%以上強酸性カチオン交換樹脂、及び重炭酸塩型又は炭酸塩型の強塩基性アニオン交換樹脂）と接触させることによって行われる。

【0024】フッ素樹脂製の内壁と部材を有するイオン交換塔は、前記の蒸留塔におけると同様に、内壁が全面的にフッ素樹脂でライニング又はコーティングされているもの、あるいはイオン交換塔自体がフッ素樹脂製のものであって、フッ素樹脂製又はフッ素樹脂でコーティングされている部材を有するものが使用される。また、イオン交換塔は、イオン交換を行うことができるものであればどのようなタイプのものであっても差し支えない。

【0025】強酸性カチオン交換樹脂としては、架橋度10%以上の高架橋度の強酸性カチオン交換樹脂が好ましく、その中でもポーラス型の高架橋度の強酸性カチオン交換樹脂が更に好ましい。このような樹脂としては、例えば、アンバーライト200C（DVB20%；ロームアンドハース製）、アンバーライト252（DVB12%；ロームアンドハース製）、ダイヤイオンPK-228（DVB14%；三菱化学製）などのスルホン酸基をイオン交換基として有する、ポーラス型、高架橋度のポリスチレン系強酸性カチオン交換樹脂が挙げられる。なお、架橋度はイオン交換樹脂中のジビニルベンゼン（DVB）の重量%を意味し、通常はDVB%で表されるものである。

【0026】重炭酸塩型又は炭酸塩型の強塩基性アニオン交換樹脂としては、ポーラス型の強塩基性アニオン交換樹脂で重炭酸塩型又は炭酸塩型のものが更に好ましい。このような樹脂としては、例えば、アンバーライトIRA900（ロームアンドハース製）、ダイヤイオンPA-304（三菱化学製）、ダウエックスMSA-1（ダウケミカル製）などの4級アンモニウム塩をイオン交換基として有する、ポーラス型のポリスチレン系強塩基性アニオン交換樹脂で、重炭酸塩型又は炭酸塩型のものが挙げられる。重炭酸塩型又は炭酸塩型の強塩基性アニオン交換樹脂では、重炭酸塩型の強塩基性アニオン交換樹脂が好適に使用される。

【0027】蒸留精製された過酸化水素水溶液と前記イオン交換樹脂との接触は、例えば、前記カチオン交換樹脂と前記アニオン交換樹脂がそれぞれ別々に充填されたイオン交換塔（フッ素樹脂製の内壁と部材を有する）に前記精製過酸化水素水溶液を通液することによって行われる。この操作は連続式又はバッチ式いずれの方式でも行うことができるが、工業的には連続式が好ましい。なお、前記の蒸留塔から精製過酸化水素水溶液をイオン交換塔へ通液するための導管及びタンク、イオン交換塔の

間の導管、イオン交換塔から高純度過酸化水素水溶液を抜き出す導管などは同様にフッ素樹脂製の内壁を有するものであることが好ましい。

【0028】イオン交換塔の数は多くても差し支えないが、効果的にイオン性の不純物を除去して高純度の過酸化水素水溶液を得るためには、最初に前記強酸性カチオン交換樹脂が充填されたイオン交換塔（カチオン塔1）を設置して、次に前記強塩基性アニオン交換樹脂が充填されたイオン交換塔（アニオン塔）を設置することが好ましい。そして、更にはこのアニオン塔の後に再び前記強酸性カチオン交換樹脂が充填されたイオン交換塔（カチオン塔2）を設置することが好ましい。即ち、本発明では、蒸留精製された過酸化水素水溶液を、最初に前記強酸性カチオン交換樹脂、次いで前記強塩基性アニオン交換樹脂と接触させることが好ましい。そして、本発明では、蒸留精製された過酸化水素水溶液を、最初に前記強酸性カチオン交換樹脂、次いで前記強塩基性アニオン交換樹脂、更に前記強酸性カチオン交換樹脂と接触させることが更に好ましい。

【0029】本発明では、蒸留精製された過酸化水素水溶液と前記強酸性カチオン交換樹脂及び前記強塩基性アニオン交換樹脂との接触は、蒸留精製された過酸化水素水溶液を、液空間速度（SV）が $15 \sim 60 \text{ hr}^{-1}$ で温度が $-5^\circ\text{C} \sim 15^\circ\text{C}$ の条件、好ましくは液空間速度（SV）が $15 \sim 60 \text{ hr}^{-1}$ で温度が $-5^\circ\text{C} \sim 10^\circ\text{C}$ の条件で、前記イオン交換樹脂が充填されたイオン交換塔へ通液することによって行われる。温度が 15°C より高いといかなるSVにおいてもイオン交換樹脂からの不純物の溶出や発泡を押さえることが困難になり、温度が 15°C より低くてもSVが 15 hr^{-1} より低小さくなるとイオン交換樹脂からの不純物の溶出が著しくなって、高純度の過酸化水素水溶液を得ることが困難になる。温度が -5°C より低くなると過酸化水素濃度が低い場合は通液が困難になる。特に、蒸留によって安定剤が除かれた精製過酸化水素水溶液については、通常の処理条件ではイオン交換の際に発泡や発熱が起こるという問題が生じる。

【0030】なお、液空間速度（SV）は次式で表される。

【数4】

$$\text{液空間速度 (SV)} = \frac{\text{通液量 (m}^3 / \text{hr)}}{\text{充填樹脂量 (m}^3 \text{)}}$$

【0031】以上のようにして、有機炭素不純物、無機不純物等の不純物を含有する粗過酸化水素水溶液から、精密電子工業分野（特に高集積度の半導体基板の製造など）で利用できる、不純物の濃度が非常に低く、しかも実質的に安定剤を含有しない、極めて高純度の過酸化水素水溶液を工業的に製造することができる。

【0032】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具

体的に説明する。なお、蒸留は図1に示される装置を用いて行い、過酸化水素及びその他の成分は次の方法によりそれぞれ測定した。

(1) 過酸化水素：過マンガン酸カリウム規定液による滴定 (JIS K-8230)。

(2) TOC：過酸化水素を白金で分解した後にTOCメーターを用いて測定する方法。

(3) Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} ：過酸化水素を白金で分解した後にサプレッサー式イオンクロマト分析装置を用いて測定する方法。

(4) NH_4^+ ：過酸化水素を白金で分解した後にイオンクロマト分析装置を用いて測定する方法。

(5) Al、B、Ca、Fe、Mg、Na、Si、Zn：ICP (高周波誘導結合プラズマ) 発光分光分析。

【0033】実施例1

過酸化水素濃度60重量%の粗過酸化水素水溶液 (表2に示す) を導管2より供給される超純水 (表1に示す) で希釈して、過酸化水素濃度40重量%の粗過酸化水素水溶液を調製し、これを外径6.0mmφ×内径4.0mmφ×高さ6.0mmのフッ素樹脂製充填物を180ml充填した、内径30mmφ×高さ1.0mのフッ素樹脂製蒸留塔に導管1を通して387.7g/hrで供給した。なお、蒸留塔及び充填物ともポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製のものを使用し、導管2、3、4、5も同様にPTFE製のものを使用した。

【0034】

【表1】

項目	分析値
比抵抗	18MΩ・cm
全有機炭素 (TOC)	30ppb以下
微粒子	0.1μm以上、10個以下/ml
生菌	1個以下/100ml

【0035】缶液温度69℃、塔頂圧力60torrで、塔頂留出液を還流させることなく導管4から112ml/hrで全て留出させると共に、その代わりに導管5から塔頂部に超純水 (表2に示す) を58ml/hrで供給しながら、減圧蒸留を行って、蒸留塔の中段部から導管3を通して精製過酸化水素水溶液を375ml/hrで抜き出した。得られた精製過酸化水素水溶液 (蒸留精製された過酸化水素水溶液) の分析値を表2に示す。

10 【0036】上記の蒸留精製された過酸化水素水溶液を9℃でイオン交換塔に通液した。即ち、蒸留精製過酸化水素水溶液をアンバーライト200C (ナトリウム型) 100mlを充填した内径26mmφのイオン交換塔 (カチオン塔1) に液空間速度 (SV) 15hr⁻¹で通液し、次いでその流出液をアンバーライトIRA-900 (重炭酸塩型) 50mlを充填した内径26mmφのイオン交換塔 (アニオン塔) にSV30hr⁻¹で通液し、更にその流出液をアンバーライト200C (ナトリウム型) 50mlを充填した内径26mmφのイオン交換塔 (カチオン塔2) にSV30hr⁻¹で通液した。なお、カチオン塔、アニオン塔及びこの操作に必要なとされる容器や導管は全てPTFE製のものを使用した。得られた高純度過酸化水素水溶液の分析値を表2に示す。

【0037】

【表2】

項目		単位	粗 過酸化水素 水溶液	蒸留精製 過酸化水素 水溶液	高純度 過酸化水素 水溶液
過酸化水素		重量%	80	31.0	31.0
有機 不純物	全有機炭素 (TOC)	ppm	40	5.0	1.9
無機 不純物	Cl ⁻	ppb	<1000	< 5	< 5
	NO ₂ ⁻	ppb	<1000	< 5	< 5
	NO ₃ ⁻	ppb	33000	75	45
	PO ₄ ³⁻	ppb	36000	< 5	< 5
	SO ₄ ²⁻	ppb	1000	20	20
	NH ₄ ⁺	ppb	6000	< 5	< 5
	Al	ppb	120	< 0.1	0.03
	B	ppb	< 1	< 0.1	< 0.1
	Ca	ppb	210	< 0.1	0.09
	Fe	ppb	2	< 0.1	0.01
	Mg	ppb	2	< 0.1	< 0.01
	Na	ppb	20000	< 0.1	0.01
	Si	ppb	95	< 0.1	< 0.1
	Zn	ppb	3	< 0.1	0.01

【0038】

【発明の効果】本発明により、精密電子工業分野（特に高集積度の半導体基板の製造など）に使用できる、有機炭素不純物及び無機不純物（カチオン性不純物、アニオン性不純物等のイオン性不純物）の含量が極めて少なく、しかも実質的に安定剤を含有しない極めて高純度の過酸化水素水溶液を、イオン交換樹脂の性質に伴う前記のような諸問題を排除して、工業的に安定して製造することができる。即ち、本発明では、低架橋度の樹脂が有する、含水度が大きく膨潤するために膨潤容積当たりの交換容量が減少する、また容積変化率が大きいために容積の急激な膨張によって樹脂がブロック化して洗浄やイオン交換が不十分となる、更に強酸性カチオン交換樹脂において酸化による不可逆膨潤を受けやすいという問題*

*を排除すると共に、スルホン酸基からの硫酸イオンの溶出を抑え、更にNaイオンの溶出も同様に抑えて、極めて高純度の過酸化水素水溶液を製造することができる。また、イオン交換樹脂が短時間で破過することもなく高い液空間速度でイオン交換を行うことができ、本発明は工業的に非常に優れたプロセスである。

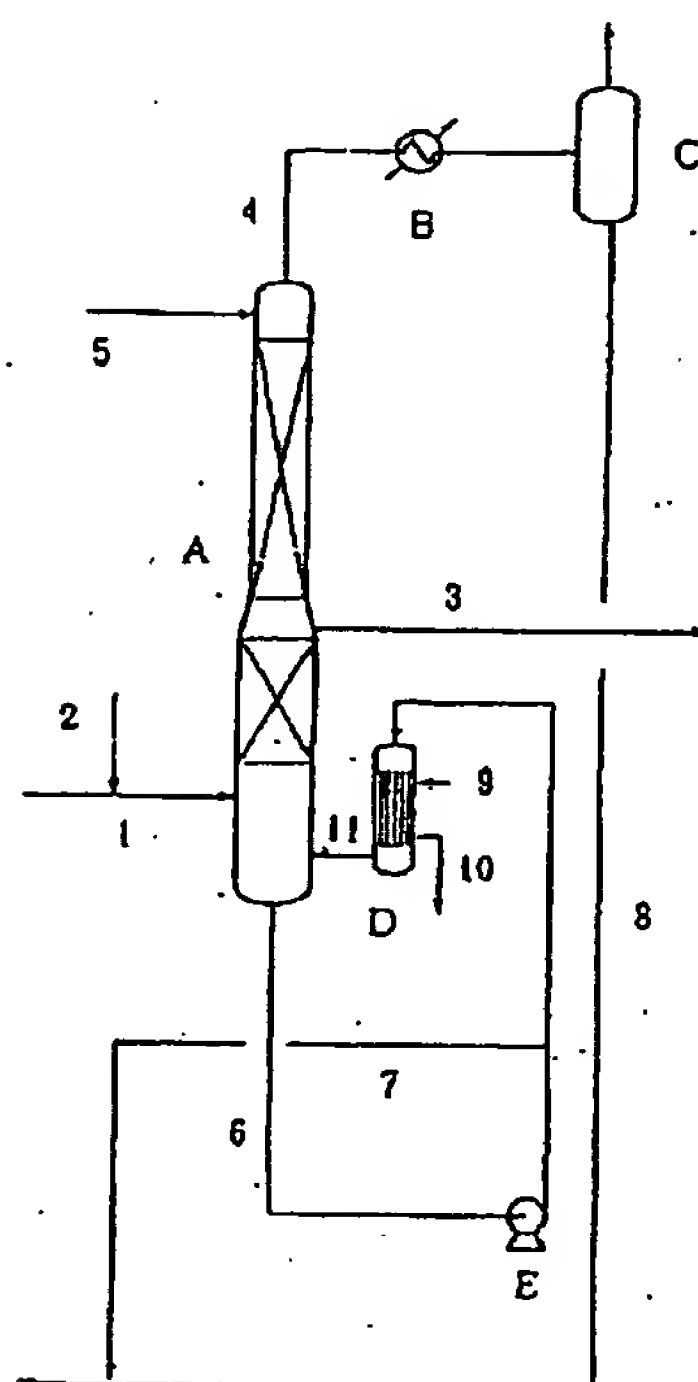
30 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は粗過酸化水素水溶液の減圧蒸留の一実施態様を示すフローシート図面である。

【符号の説明】

Aは蒸留塔、Bはコンデンサー、Cはリフラックスドラム、Dはリボイラー、Eはポンプを示す。1～11は導管を示す。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 西田 幸博
山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部
興産株式会社宇部ケミカル工場内